

Binders curable thermally and/or by high-energy radiation

Patent number: DE19835917
Publication date: 2000-02-10
Inventor: BLUM RAINER (DE); PRIETO RODRIGUEZ JORGE (DE); REICH WOLFGANG (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **International:** C08G18/68; C08G63/47; C08G63/553; C09D163/10; C09D167/07; C09D175/16; C08G18/00; C08G63/00; C09D163/10; C09D167/06; C09D175/14; (IPC1-7): C09D167/07; C08G18/67; C08G63/47; C08G63/52; C09D4/00; C09D5/03; C09D5/46; C09D133/04; C09D163/10; C09D175/16
- **European:** C08G18/68B; C08G63/47; C08G63/553; C09D163/10; C09D167/07; C09D175/16
Application number: DE19981035917 19980807
Priority number(s): DE19981035917 19980807

Also published as:

WO0008108 (A1)
WO0008108 (A1)
EP1115801 (A1)
EP1115801 (A1)
US6632481 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19835917**

The invention relates to a bonding agent, preferably for a lacquer, which may be hardened by high-energy radiation and/or thermally and which contains a mixture of substances (a) having a monomer or polymer component including at least one vinyl ether, vinyl ester, (meth)acrylic and/or allyl group, and (b) containing saturated and/or unsaturated polymers different from component (a) as additional component, with the proviso that at least one of components (a), (b) contains structural units of general formulae (I) and/or (II) and the additional component (b) contains structural units of general formulae (I) and/or (II) at least when said component contains saturated polymers. The invention also relates to a method for the production of the bonding agent and a preparation containing the bonding agent according to the invention. Said preparation is obtained in the form of a pigmented or non-pigmented lacquer or a powder lacquer. The invention also relates to a working method for the production of lacquer coatings, wherein after application, said coatings are hardened thermally and/or by radiation with UV light or electron beams.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 35 917 A 1**

21 Aktenzeichen: 198 35 917.9
22 Anmeldetag: 7. 8. 1998
43 Offenlegungstag: 10. 2. 2000

51 Int. Cl.⁷:
C 09 D 167/07
C 09 D 175/16
C 09 D 163/10
C 09 D 4/00
C 09 D 133/04
C 09 D 5/03
C 09 D 5/46
C 08 G 63/47
C 08 G 63/52
C 08 G 18/67

DE 198 35 917 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

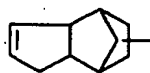
72 Erfinder:
Blum, Rainer, 67069 Ludwigshafen, DE; Prieto,
Rodriguez Jorge, 48308 Senden, DE; Reich,
Wolfgang, Dr., 67133 Maxdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

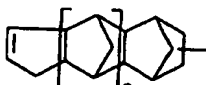
54 Mit energischer Strahlung und/oder thermisch härtbare Bindemittel

57 Die Erfindung betrifft ein Bindemittel, vorzugsweise für Lacke, das durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbar ist und eine Mischung von Stoffen enthält, die
(a) als eine Komponente Monomere oder Polymere, die mindestens eine Vinylether-, Vinylester, (Meth)acryl- und/oder Allylgruppe aufweisen, und
(b) als weitere Komponente gesättigte und/oder von Komponente (a) verschiedene ungesättigte Polymere enthalten,
mit der Maßgabe, daß
- zumindest eine der Komponenten (a), (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweist, und

gen thermisch und/oder durch Bestrahlen mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet werden.



(I)



(II)

$n = 1-10$

- die weitere Komponente (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) zumindest dann aufweist, wenn sie gesättigte Polymere enthält.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Bindemittels und eine Zubereitung, die das erfindungsgemäße Bindemittel enthält. Diese liegt in Form eines pigmentierten oder unpigmentierten Lacks oder eines Pulverlacks vor.

Die Erfindung betrifft des weiteren ein Arbeitsverfahren zur Herstellung der Lackbeschichtungen, die nach Auftra-

DE 198 35 917 A 1

Die Erfindung betrifft ein Bindemittel, vorzugsweise für Lacke, das durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbar ist, ein Verfahren zu dessen Herstellung, eine das Bindemittel enthaltende Zubereitung und ein die Zubereitung betreffendes Arbeitsverfahren.

Unter UV-Licht härtbare Lacke für die Anwendung in flüssiger Form und Pulverlacke gewinnen aus Gründen der Lösemitteleinsparung immer mehr Einsatzgebiete. Ein Hauptproblem bei bekannten UV-Lacken ist jedoch die Inhibierung der Härtung an der Lackoberfläche durch Luftsauerstoff. Diese Inhibierung muß durch Lampen mit sehr hoher Energiedichte und einer Beschleunigung der Härtung durch Amin-Coinitiatoren überspielt werden. Die Amine sind häufig die Ursache von Geruchsbelästigungen.

Bei UV-Pulverlacken ergeben sich zusätzlich weitere Probleme aus den widersprüchlichen Forderungen nach guter Blockfestigkeit der Pulver bei der Lagerung und gutem Verlauf des geschmolzenen Lackfilms. Für gute Blockfestigkeit sollten Glasübergangstemperatur und Schmelzpunkt möglichst hoch sein, für guten Verlauf und die Anwendung auf thermosensiblen Substraten aber möglichst niedrig, um eine Härtungsreaktion vor der Ausbildung einer optimalen Oberflächenglätte und eine Schädigung des Substrates zu vermeiden. Ebenfalls zur Verbesserung der Oberflächenglätte sollte die Schmelze auch noch eine niedrige Viskosität aufweisen und die Reaktion erst nach einer Verzögerung einsetzen. Diese Vorstellungen lassen sich mit Pulverlacken, deren Härtung auf einer der bekannten, thermisch aktivierten Reaktionen zwischen Harz und Härter, zum Beispiel Polyepoxidharz und Dicarbonsäurehärter, beruhen, nur schwer realisieren, weil gleichzeitig mit dem Strahlungsvorgang schon eine viskositäts erhöhende Reaktion einsetzt. Bei strahlenhärtbaren Pulverlacken hingegen sollte eine Trennung von Aufschmelzvorgang und Vernetzung möglich sein. Zur Erfüllung dieses Erfordernisses sind im Stand der Technik verschiedene Ansätze bekannt geworden.

Die US-A-4,129,488 und US-A-4,163,810 offenbaren UV-härtbare Pulverlacke mit speziellen räumlichen Anordnungen ethylenisch ungesättigter Polymere. Dabei besteht das Bindemittel aus einem Epoxyd-Polyester-Polymer, bei dem das Epoxyd-Addukt in der Weise räumlich angeordnet wird, daß es mittels einer linearen Polymerkette in räumlicher Entfernung von dem Polyesteraddukt angeordnet ist. Das Polymer enthält zusätzlich einen chemisch gebundenen Fotoinitiator.

In der EP-A 0 650 978, EP-A 0 650 979 und EP-A 0 650 985 werden Copolymerisate offenbart, deren wesentlicher Bestandteil ein verhältnismäßig hoher Anteil der Monomeren mit dem Strukturelement der Methacrylsäure ist, und die als Bindemittel für mit UV-Licht härtbare Pulverlacke verwendbar sind. Die Copolymerisate zeichnen sich durch eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung aus.

Durch die EP-A 0 410 242 sind Bindemittel für UV-härtbare Pulverlacke bekannt, die aus Polyurethanen bestehen, die bestimmte (Meth)acryloylgruppen aufweisen, ohne Vernetzkomponente oder Peroxide vernetzt werden können und daher lagerstabil sind. Für die Vernetzung mittels UV-Bestrahlung ist die Zugabe von Fotoinitiatoren erforderlich.

Des weiteren ist durch die EP-A 0 636 669 ein durch UV-Licht härbares Bindemittel für Pulverlacke bekannt, das aus ungesättigten Polymeren besteht, die Dicyclopentadien enthalten können, und einem Vernetzungsmittel, das Vinylether-, Vinylester- oder (Meth)acrylgruppen aufweist.

In der DE-A 42 26 520 werden flüssige Zusammensetzungen offenbart, die aus ungesättigtem Polymer in Form ungesättigter Polyester und Verbindungen besteht, die (Meth)acryloylgruppen und/oder Vinylethergruppen enthalten. Diese Zusammensetzungen können sowohl mittels Radikalbildern, als auch durch Strahlenhärtung vernetzt und als Bindemittel für Lacke verwendet werden. Bei der Vernetzung durch UV-Strahlung ist es erforderlich, Fotoinitiatoren hinzuzufügen.

Bei den UV-Lacken gemäß dem genannten Stand der Technik ergeben sich Probleme aus den zugesetzten monomeren Fotoinitiatoren und aus der Notwendigkeit, für eine hohe Lichtempfindlichkeit und zur Überspielung der bekannten Sauerstoffinhibierung der Oberfläche zusätzlich Coinitiatoren, in der Regel Amine, einzusetzen. Die Spaltprodukte dieser Fotoinitiatoren verbleiben in den gehärteten Lackierungen und sind Ursache von Geruchsbelästigungen.

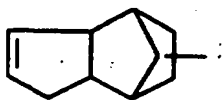
Die WO 97/25724 offenbart ein Verfahren zum Beschichten von Wickel- und Profildrähten mit lösungsmittelfreien Polyester-, Polyesterimid- oder Polyurethanharzen, die monomere oder polymere Dicyclopentadien-Struktureinheiten enthalten.

Ein Verfahren zur Lackierung von Gegenständen mit UV-strahlenhärtbarer Pulverlacke offenbart die WO 97/25157. Dabei enthält das Bindemittel der verwendeten Pulverlacke Copolymerisate aus einem Monomeren, das zumindest eine (Meth)acrylgruppe aufweist, und speziellen Dicyclopentadien-Derivaten.

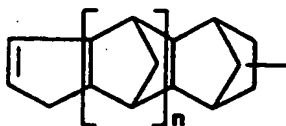
Aus der WO 97/25387 ist die Verwendung von monomerenfreien gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen, die monomere oder polymere Dicyclopentadien-Struktureinheiten enthalten, als emissionsarme Bindemittel für Überzüge bekannt. Und die WO 97/25362 offenbart die Verwendung derselben Verbindungen als Tränk-, Verguß- und Überzugsmassen für elektrotechnische und elektronische Bauteile sowie für Trägermaterialien für flächige Isolierstoffe.

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Bindemittel bereitzustellen, das durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch mit hoher Reaktivität härtbar ist und vorzugsweise; aber nicht ausschließlich, für Lacke, insbesondere für Pulverlacke, eingesetzt werden kann, ohne daß eine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche auftritt, so daß auf die Verwendung von geruchsbelästigenden Aminen und anderen Coinitiatoren verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Bindemittel gelöst, das eine Mischung von Stoffen enthält, die (a) als eine Komponente Monomere oder Polymere, die mindestens eine Vinylether-, Vinylester-, (Meth)acryl- und/oder Allylgruppe aufweisen, und (b) als weitere Komponente gesättigte und/oder von Komponente (a) verschiedene ungesättigte Polymere enthalten, mit der Maßgabe, daß zumindest eine der Komponenten (a), (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweist,



(I)



(II)

 $n = 1-10$

und die weitere Komponente (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) zumindest dann aufweist, wenn sie gesättigte Polymere enthält.

Diese erfindungsgemäßen Bindemittel sind unter energiereicher Strahlung, bevorzugt unter UV-Licht, in überraschender Weise mit hoher Reaktivität vernetzbar und zeigen auch ohne Verwendung von Cointiatoren keine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche.

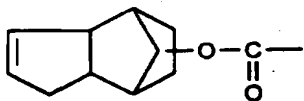
In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente (a) aus Ausgangsverbindungen gebildet, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Vinylethern von mono- und polyfunktionellen (Poly)hydroxylverbindungen, (Poly)urethanvinylethern und vinyletherterminierten Polyestern sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

Alternativ kann die Komponente (a) auch aus Ausgangsverbindungen gebildet sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylaten von mono- und polyfunktionellen (Poly)hydroxylverbindungen und (Poly)urethan-(meth)acrylaten, (Meth)acrylat-terminierten Polyestern, (Meth)acrylat funktionalisierten Epoxydverbindungen sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Komponenten (a) und/oder (b) copolymer gebundene Gruppen aufweisen, die im triplettangeregten Zustand zur Wasserstoff-Abstraktion befähigt sind. Solche Gruppen sind als Fotoinitiatoren vom Typ Norrish II bekannt. Besonders vorteilhaft ist bei den erfindungsgemäßen Bindemitteln, das auf den Zusatz monomerer Fotoinitiatoren ganz verzichtet werden kann, wenn diese copolymeren Fotoinitiatoren enthalten sind.

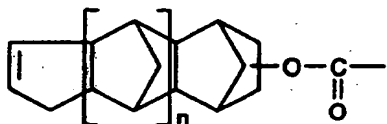
Das Bindemittel kann die Komponenten (a) und (b) im Verhältnis von 99,5 : 0,5 bis 0,5 : 99,5 enthalten. Dabei sind Mischungsverhältnisse von 90 : 10 bis 10 : 90 bevorzugt und Mischungsverhältnisse von 70 : 30 bis 30 : 70 besonders bevorzugt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels, bei dem in den Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II) über Ester des Dihydrodicyclopentadienols der allgemeinen Formel (III)



(III)

mit monomeren oder polymeren Carbonsäuren und/oder über Ester des Oligodihydrodicyclopentadienols der allgemeinen Formel (IV)

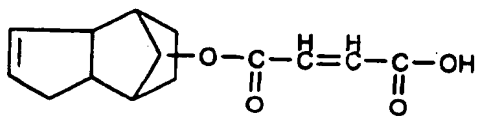


(IV)

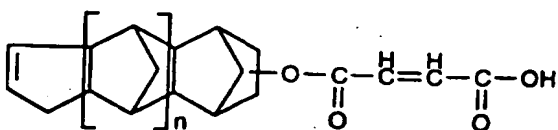
 $n = 1-10$

mit mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren eingeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden in den Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II) unter Mitverwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und/oder (VI)



(V)



(VI)

 $n = 1-10$

eingeführt.

Verbindungen der Formeln (V) und (VI) werden über die bekannte Addition von Dicyclopentadien (DCPD) und Wasser an Anhydride von Di- oder Tetracarbonsäuren, vorzugsweise an Maleinsäureanhydrid erhalten. Dabei ist die Acidität der Carboxylgruppen, die nach der Addition von einem Mol DCPD pro Anhydrid der Estergruppen benachbart stehen, so abgeschwächt, daß beim Versuch der weiteren Addition von DCPD in Anteilen Oligostrukturen gemäß Formel (II) gebildet werden. Oligo-DCPD-Gemische erhält man auch durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170°C und 300°C. Diese können destillativ aufgearbeitet werden. Bevorzugt werden sie aber direkt mit z. B. Maleinsäureanhydrid und Wasser zu Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) umgesetzt. Die Veresterung dieser Carbonsäure mit beispielsweise polyfunktionellen Hydroxylverbindungen führt zu einer erfindungsgemäßen Komponente (a), die Reste der Malein- oder Fumarsäureester enthält.

Die Erfindung betrifft außerdem Zubereitungen, die ein erfindungsgemäßes Bindemittel enthalten. Dabei kann das in der Zubereitung enthaltende Bindemittel gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten worden sein.

Vorzugsweise besteht die Zubereitung aus einem pigmentierten oder unpigmentierten Lack.

Die Zubereitung kann das Bindemittel in flüssiger oder in lösemittelfreier Form oder aber in Form von Lösungen oder Dispersionen mit geeigneten Lösemitteln enthalten. Außerdem kann die Zubereitung als weitere Bestandteile zumindest ein lackübliches Hilfs- oder Zusatzmittel enthalten.

Besonders bevorzugt ist die Zubereitung als Pulverlack.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Lackbeschichtungen, bei dem eine erfindungsgemäße Zubereitung auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und thermisch und/oder durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

Wenn die Lackbeschichtung mit einer Zubereitung in Form eines Pulverlacks durchgeführt wird, können die Komponenten (a) und (b) feste Stoffe sein, die thermisch und/oder durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet werden. Die Bindemittel sind auch durch Einbrennen härtbar, wobei dann Härtungskatalysatoren bzw. -initiatoren mitverwendet werden können. Bekannte Initiatoren für die thermische Härtung sind Peroxide, Azoverbindungen und C-labile Stoffe, z. B. vom Typ der Pinakole.

Eine erhebliche Beschleunigung der UV-Härtung, bzw. eine Absenkung der Härtungstemperatur, ist bei einer kombinierten Anwendung von Wärme und UV-Licht möglich. So ist die Anwendung von UV-härtbaren Pulverlacken auf wärmeempfindlichen Substraten, wie Plastik und Holz möglich. Dabei wird nur die Oberfläche bevorzugt durch IR-Strahlung soweit erwärmt, wie es zum Aufschmelzen des Pulvers erforderlich ist. Dann wird UV-Licht eingestrahlt. Die Härtung durch die Kombination von Wärme und UV-Strahlung erfolgt so rasch, daß eine Schädigung des Substrates ausgeschlossen werden kann.

Weiter ist es möglich, bei der Härtung einen oder mehrere an sich bekannte Härtungsmechanismen zu verwenden, zum Beispiel Covernetzung mit polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen wie Malein-Harnstoff oder Benzoguanaminformaldehydharzen, polyfunktionellen Epoxyden o.a. Die zusätzlich anwendbaren Vernetzungsmechanismen können auch zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke in den Überzügen führen, wodurch oft spezielle wünschenswerte Eigenschaften, zum Beispiel eine besondere hohe Chemikalienfestigkeit, erreicht werden.

Beispiele für Verbindungen der Komponente (a) des erfindungsgemäßen Bindemittels sind:

(Poly)urethane,

die in an sich bekannter Weise aus polyfunktionellen Isocyanaten und mit Isocyanaten reaktiven Stoffen erhältlich sind.

Die ungesättigten Gruppen werden dabei eingebaut durch Mitverwendung von ungesättigten Verbindungen, bevorzugt ungesättigten Hydroxylverbindungen, wie hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten, wie z. B. Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, Hydroxycycloalkyl(meth)acrylaten, hydroxyfunktionellen Vinylestern oder Vinylethern und hydroxyfunktionellen Allylverbindungen, wie z. B. Allylalkohol. Der Begriff Polyurethane soll nicht nur solche Verbindungen umfassen, deren Hauptkette über Urethanbindungen verknüpft ist, sondern auch solche Verbindungen, die Ester- oder Etherkettenglieder aufweisen, d. h. die sogenannten Polyesterurethane und Polyetherurethane. Die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) können dabei eingeführt werden durch Mitverwendung von z. B. Dihydrodicyclopentadienol.

Als Verbindungen der Komponente (a) haben sich solche als günstig erwiesen, die neben den Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) Reste der Malein- oder Fumarsäureester enthalten. Dabei ist es günstig, diese durch Mitverwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und/oder (VI) einzuführen. Wenn die Komponente (a) gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform auch aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweist, kann dieser durch Mitverwendung von z. B. 4-Hydroxybenzophenon und/oder Benzophenontetracarbonsäureverbindungen eingeführt werden. Werden dabei mit Isocyanat polyfunktionell reaktive Verbindungen mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet. Als Verbindungen der Komponente (a) sind solche bevorzugt, die neben den Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) Reste der Malein/Fumarsäureester und aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen.

Als Verbindungen der Komponente (a) sind auch Vinyletherharze, z. B. Vinyletherurethane gut geeignet, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 505 803 und EP-A 0 636 669 angegeben sind. Außerdem sind Vinylether-terminierte Polyester gut geeignet, wie sie in der WO-89/10346 angegeben sind. Als besonders geeignet ergeben sich solche Verbindungen, bei deren Herstellung hydroxyl- und/oder isocyanatreaktive Benzophenonverbindungen, wie z. B. Benzophenon-carbonsäureanhydride mitverwendet werden.

Weitere Beispiele für Verbindungen der Komponente (a) des erfindungsgemäßen Bindemittels sind:

(Poly)epoxyde,

die aus bekannten, vorzugsweise multifunktionellen Epoxydverbindungen, z. B. vom Typ der Bisphenol-A-Epoxydverbindungen oder vom Typ der Bisphenol-A-Epoxidharze (wie z. B. unter den Markenbezeichnungen Epikote erhältlich) durch Reaktion mit Verbindungen, die mit Epoxydgruppen reaktiv sind, erhältlich sind. Die Einführung der ungesättigten Gruppen geschieht dabei durch Umsetzung mit Verbindungen, die ungesättigte Gruppen aufweisen. Dabei ist die (Meth)acrylsäure bevorzugt. Wenn solche Verbindungen der Komponente (a) vorzugsweise Reste der Malein- oder Fu-

marisäureester aufweisen, können diese Reste durch Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und/oder (VI) eingeführt werden. Wenn die Verbindungen der Komponente (a) ebenfalls aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen, können diese über 4-Hydroxybenzophenon oder Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydride, Benzophenontetracarbonsäureester und Benzophenontetracarbonsäureamide eingeführt werden. Werden dabei mit Epoxyden polyfunktionell reaktive Verbindungen oder polymere Epoxydharze mitverwendet, so werden Polymere oder Oligomere gebildet.

Allgemein können Verbindungen der Komponente (a) erhalten werden durch Umsetzung von Verbindungen, die funktionelle Gruppen enthalten, mit ungesättigten Verbindungen, die mit diesen reagieren können. Auch solche Verbindungen sind gegebenenfalls mit Resten der Malein- oder Fumarsäureester modifiziert und können aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen. Beispiele für Verbindungen der Komponente (a) mit einem solchen Aufbau sind polyfunktionelle Isocyanatverbindungen, die mit hydroxylfunktionellen ungesättigten Verbindungen umgesetzt werden oder polyfunktionelle Hydroxylverbindungen, die mit ungesättigten Carbonsäuren, wie beispielsweise solchen der allgemeinen Formeln (V) und (VI), verestert werden.

Polyacrylate als Verbindungen der Komponente (a) werden zur Herstellung von UV-Pulverlacken bevorzugt verwendet. Sie werden durch Copolymerisation von Acrylestern und gegebenenfalls mit diesen copolymerisierbaren weiteren Verbindungen erhalten. Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) können z. B. durch die Dihydrodicyclopentadienol-(Meth)acrylat, Dihydrodicyclopentadienylethacrylat und Dihydrodicyclopentadienylcinnamat eingeführt werden. Wenn gleichzeitig Reste der Malein- oder Fumarsäureester in diesen Verbindungen enthalten sein sollen, so können diese zusammen mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) über mit Acrylestern copolymerisierbaren Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (V) und/oder (VI) eingeführt werden. Aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ können über mit Acrylaten copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten vor und/oder nach der Polymerisation im tripletangeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigten aromatischen oder teilaromatischen Verbindungen eingeführt werden, z. B. über copolymerisierbare Abkömmlinge des Benzophenons und solchen Verbindungen, wie sie durch die EP-A 04 86 897, DE-A 38 20 463 und DE-A 40 07 318 bekannt sind. Diese Verbindungen sind insbesondere solche, die von aromatischen oder teilaromatischen Ketonen abgeleitet sind oder Thioxanthonstrukturen aufweisen. Die aktiven Strukturreste des Fotoinitiators vom Norrish II-Typ sind in der Komponente (a) in Mengen von 5-80, vorzugsweise 5-30 Gew.-% einpolymerisiert. Der Anteil dieser gegebenenfalls mit zu polymerisierenden und zur Wasserstoffabstraktion befähigten Verbindungen wird beispielsweise aus Kostengründen so niedrig wie möglich gehalten. Da sie stark die Lichtempfindlichkeit des fertigen Bindemittels beeinflussen, ist es zweckmäßig, entsprechend des vorgesehenen Verwendungszweckes den angepaßten optimalen Anteil durch Versuche jeweils individuell zu ermitteln.

Die Einführung der ungesättigten Gruppen erfolgt dabei in an sich bekannter Weise durch polymeranaloge Umsetzung von copolymeren reaktiven Gruppen mit ungesättigten Verbindungen, die mit diesen reagieren können. Beispiele hierfür sind hydroxylfunktionelle Polyacrylate, die mit ungesättigten Isocyanaten oder Methacrylsäureanhydrid umgesetzt oder mit (Meth)acrylsäure verestert werden, carboxylfunktionelle Polyacrylate, die mit ungesättigten Epoxydverbindungen, bevorzugt Glycidylmethacrylat, umgesetzt oder mit ungesättigten Hydroxylverbindungen verestert werden und epoxyd-funktionelle Polyacrylate, die mit ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt (Meth)acrylsäure, umgesetzt werden.

Diese Polyacrylate werden vorzugsweise durch lösemittelfreie radikalische Substanzpolymerisation im gerührten Reaktor, gegebenenfalls unter Druck, oder besonders bevorzugt in kontinuierlichen Durchlaufreaktoren bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des gebildeten Polymeren, bevorzugt unterhalb 140°C, hergestellt.

Dabei werden Polyacrylate mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung erhalten, was bei Pulverlacken wegen des daraus resultierenden engeren Schmelzbereichs und der niedrigeren Schmelzviskosität wünschenswert ist. Außerdem entfällt bei der Substanzpolymerisation die Entfernung eines Hilfslösemittels und es ist möglich, Pigmente und Lackhilfsmittel direkt in die Schmelze einzuarbeiten. Dabei ist die sehr gute Thermostabilität der erfindungsgemäßen Harze von Vorteil. Es sind aber auch solche acrylisch ungesättigten Polyacrylatharze, die in Lösemitteln oder nach der genannten lösemittelfreien Technologie hergestellt wurden, von den erfindungsgemäßen Bindemitteln umfaßt, die z. B. durch Reaktion von (Meth)acrylsäure mit copolymerisiertem Glycidyl(meth)acrylat erhältlich sind. Hierbei muß allerdings die größere Thermoempfindlichkeit bei der Aufarbeitung und der Pulverkonzentration beachtet werden.

Die Auswahl der zu kombinierenden Monomeren oder Polymeren erfolgt gemäß den Anforderungen, die an die UV-Licht ausgehärteten Lacke gestellt werden. Dabei sind die Grundprinzipien bei der Auswahl und der Mischung der entsprechenden Monomeren oder Polymeren zur Einstellung der Basiseigenschaften der Lacke dem Polymerchemiker und Lackfachmann bekannt. Diese Anforderungen können recht unterschiedlich sein. Beispielsweise werden für klare Decklacke von Metallic-Lackierungen bei Automobilen höchste Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Glanzhaltung bei hoher Härte gefordert.

Bei einem coil coat-Lack, d. h. einem Lack, mit dem Blechbahnen lackiert, dann aufgewickelt und später unter Verformung weiterverarbeitet werden, kommt es auf höchste Elastizität und Haftung an.

Auch der Preis der Monomeren oder Polymeren kann ein Auswahlkriterium sein, wenn für bestimmte Anwendungen keine hohe Qualität der Lackierungen, dafür aber ein niedriger Preis gefordert wird.

Grundsätzlich kann die Härte, die Glasübergangtemperatur und die Erweichungstemperatur der Polymeren erhöht werden durch höhere Anteile an "harten" Monomeren; z. B. Styrol oder den (Meth)acrylaten von C1- bis C3-Alkoholen, während z. B. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Tridecylacrylat als "weiche" Monomere diese Eigenschaften erniedrigen, dafür aber die Elastizität verbessern. Weiter ist auch bekannt, daß untergeordnete Anteile an (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid die Haftung verbessern.

Auch die Einflüsse des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung, die Steuerung der Polymerisation durch Regler, Temperaturführung und Katalysatorauswahl sind dem Fachmann an sich bekannt.

Als Komponenten zum Aufbau von Polyacrylatharzen sind beispielsweise die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen

geeignet, z. B.: Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat und die Ester der 3-Phenylacrylsäure und deren verschiedenen Isomerieformen, z. B. Methylcinnamat, Ethylcinnamat, Butylcinnamat, Benzylcinnamat, Cyclohexylcinnamat, Isoamylcinnamat, Tetrahydrofurfurylcinnamat, Furfurylcinnamat, ebenso Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, 3-Phenylacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Ethylglykolmono(meth)acrylat, Butylglykolmono(meth)acrylat, Hexandiolmono(meth)acrylat, Glykolether-(meth)acrylate, wie Methoxyethylglykolmono(meth)acrylat, Ethoxyethylglykolmono(meth)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino(meth)acrylate, wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat.

Als weitere Komponente kommen in Frage radikalisch copolymerisierbare Monomere, wie Styrol, 1-Methylstyrol, 4-tert. Butylstyrol, 2-Chlorstyrol, Vinylester von Fettsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether von Alkanolen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Vinylisobutylether, weiter Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylalkylketone, Diene, wie Butadien und Isopren sowie Ester der Malein- und Crotonsäure. Geeignete Monomere sind auch cyclische Vinylverbindungen, wie Vinylpyridin, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Vinyl-imidazol, 5-Vinylpyrrolidon und N-Vinylpyrrolidon. Auch in Allylstellung ungesättigte Monomere können eingesetzt werden, wie Allylkalkohol, Allylkylester, Monoallylphthalat und Allylphthalat. Weiterhin kommen auch Acrolein, Methacrolein und polymerisierbare Isocyanate in Frage.

Von besonderer Bedeutung sind die Monomere, die leicht abstrahierbare Wasserstoffatome enthalten. Das sind insbesondere Monomere mit folgenden Gruppen: Isoalkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen, wie Isopropyl-, Isobutyl- oder Ethylhexylgruppen, Aminoisoalkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen, wie Diisopropylaminoethyl-, N-Isobutyl-isopropylaminoalkyl, Cycloisoalkylgruppen mit 5 bis 8 C-Atomen, wie Methylcyclohexyl-, Isopropylcyclohexyl-, Cycloalkyl-, -Furfuryl- und Tetrahydrofurfurylgruppen, p-Menthyl-, Terpin- und Thymolgruppen. Besonders geeignete Verbindungen sind auch z. B. Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobornylethacrylat, Isobornylcinnamat, Adamantanacrylat, Adamantanmethacrylat, Adamantanethylacrylat sowie Adamantanecinnamat in den verschiedenen Isomerieformen. Anteile dieser Verbindungen erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Polymerisate.

Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen aufweisen, können für eine zusätzliche thermisch aktivierbare Vernetzungsreaktion verwendet werden und sind dann in Anteilen von 1 bis 60% der Monomeren vorhanden. In der Regel werden sie aber in eher untergeordneten Mengen eingesetzt und verbessern dann z. B. die Haftung, die elektrostatische Aufladbarkeit, das Fließverhalten der Lacke und die Oberflächenglätte. Abkömmlinge der 3-Phenylacrylsäure verbessern weiter als eingebaute Stabilisatoren die Witterungsbeständigkeit von Lackierungen. Maleinsäureanhydrid ist in Anteilen mit (Meth)acrylaten und Styrol copolymerisierbar, solche Copolymerisate addieren Wasser und Dicyclopentadien und Addukte, die ebenfalls unter die erfindungsgemäße Komponente (a) einzuordnen sind.

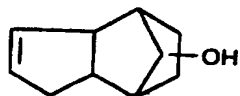
Beispiele für Verbindungen der Komponente (b) des erfindungsgemäßen Bindemittels:

Für die weitere Komponente (b) sind dann, wenn das erfindungsgemäße Bindemittel für UV-Pulverlacke verwendet wird, Polyacrylatharze bevorzugt, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) sowie aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen. Durch entsprechende Auswahl der Verbindungen können feste, weiche oder flüssige Polymereinstellungen resultieren. Ihr Aufbau erfolgt prinzipiell wie bei den Polyacrylaten der Komponente (a) beschrieben, ohne die bei der Komponente (a) notwendige Einführung von Doppelbindungen. Wenn die Komponente (b) aus solchen Polyacrylatharzen besteht, wird sie bevorzugt mit einer Komponente (a) in Form von Vinylethern kombiniert. Dabei sind für UV-Pulverlacke besonders feste Vinylether, wie Vinylcarbazol und Divinylethylenharnstoff geeignet.

Weitere bevorzugte Komponenten (b) sind flüssige oder feste, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester, die durch die an sich bekannte Polykondensation von gesättigten und/oder ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und mehrwertigen Alkoholen erhalten werden. Dabei kann es auch vorteilhaft sein, von den Estern der Carbonsäuren auszugehen und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu erzeugen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen leichter und schneller ablaufen als die direkte Veresterung. Weiterhin können durch (Mit)verwendung von mehrfachfunktionellen Aminen auch Polyester mit Amidstrukturen erhalten werden. Auch die zusätzliche Verwendung monofunktioneller Verbindungen ist möglich, z. B. um das Molekulargewicht zu regulieren.

Bei dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthält die Komponente (a) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II), während die Komponente (b) diese Struktureinheiten nicht zwangsläufig enthalten muß. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn als Komponente (b) Polyester verwendet werden, die ebenfalls Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) enthalten. Dabei sind die leicht zugänglichen esterartigen Dicyclopentadienaddukte gemäß den Formeln (III) und (IV) an Polycarbonsäuren bevorzugt. Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an Dicyclopentadien gemäß den Formeln (V) und (VI).

Des weiteren ist das Dihydrodicyclopentadienol gemäß Formel (VII), wie weiter unten angegeben, kommerziell verfügbar und kann beim Aufbau der Polyester mitverwendet werden, wobei bevorzugt ebenfalls die Struktureinheiten gemäß den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) eingeführt werden.



(VII)

Als weitere Verbindungen können erfindungsgemäß z. B. eingesetzt werden:

Adipinsäure, Korksäure, Phthalsäureisomere, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, OH-polyfunktionelle Polymere, wie hydroxyl-

gruppenmodifizierte Polybutadiene oder hydroxylgruppentragende Polyurethanpräpolymere und Epoxydharze, polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte, wie Leinölfettsäure, Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl, Rizinusölfettsäure. Von Bedeutung sind auch alkoxylierte OHfunktionelle Verbindungen, wie z. B. die Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte der genannten Polyole.

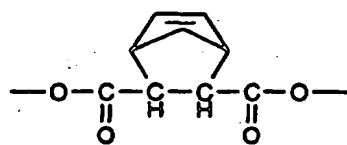
Für die Komponente (b) sind auch Polyesterharze geeignet, in die Amid- oder Imidstrukturen eingeführt worden sind. Die Einführung solcher Amid- oder Imidstrukturen in Polyesterharze ist an sich bekannter Stand der Technik und beispielsweise in DE 157 00 273 und DE 172 00 323 offenbart.

Die Einführung der Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) kann bevorzugt über die sauren Ester gemäß den Formeln (V) und (VI) bei der Polykondensation erfolgen.

Oligodicyclopentadien-Gemische erhält man in an sich bekannter Weise durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170°C und 300°C. Diese können destillativ aufgearbeitet werden. Vorzugsweise werden sie aber direkt mit z. B. Maleinsäureanhydrid und Wasser zu Verbindungen der Formeln (V) und (VI) umgesetzt und in die Polyester der Komponente (b) einkondensiert.

Es ist außerdem möglich, Polyester mit einem Überschuß an Säure herzustellen und diese dann mit Dicyclopentadien umzusetzen. Für einen hohen Umsatz ist dabei in der Regel die Verwendung von Katalysatoren, wie z. B. Bortrifluoridtherat notwendig. Bei höheren Temperaturen und unter Druck werden dabei auch Oligodicyclopentadien-Strukturen gebildet.

Enthalten die Polyester bei dieser Umsetzung Doppelbindungen in der Polymerkette, z. B. in Form der Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Propfung mit Cyclopentadien Endomethylenetetrahydrophthalsäurestrukturen gemäß Formel (VIII) erzeugt.



(VIII)

Für die Komponente (b) der erfindungsgemäßen Bindemittel sind insbesondere auch solche Polyester von Bedeutung, die über hydroxyfunktionelle Allylether erhalten werden, und die in der DE 43 21 533 beschrieben sind. Diese Polyester weisen eine deutlich bessere Fotoempfindlichkeit auf.

Des weiteren sind solche Polyester als Komponente (b) von Bedeutung, die an bei der Polykondensation frei gebliebenen Carboxylgruppen mit ungesättigten Epoxydverbindungen, bevorzugt Glycidyl(meth)acrylat, umgesetzt werden. Auch dadurch wird die Fotoempfindlichkeit erhöht.

Darüberhinaus sind noch solche Polyester als Komponente (b) von Bedeutung, die Gruppen enthalten, die im tripletangeregten Zustand zur Abstraktion von Wasserstoffatomen befähigt sind und Strukturen eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen. Bevorzugt sind hier Benzophenonstrukturen. Benzophenonstrukturen können z. B. eingebaut werden über Benzophenoncarbonsäuren oder Hydroxylverbindungen des Benzophenons. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, zunächst mit einem Überschuß von Hydroxylverbindungen hydroxylterminierte Polyestervorstufen herzustellen und diese mit Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid umzusetzen. Dabei werden die Benzophenonstrukturen kettenständig in die Polyester der Komponente (b) eingebaut und Carboxylgruppen erzeugt. Vorzugsweise werden diese Carboxylgruppen dann mit ungesättigten Epoxidverbindungen, vorzugsweise Glycidyl(meth)acrylat, umgesetzt.

In Versuchen haben sich besonders solche ungesättigten Polyester als Komponente (b) günstig erwiesen, die Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) zusammen mit Resten der Malein- oder Fumarsäureester enthielten und die über Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (IV) und/oder (V) eingeführt wurden, bei denen weitere Reste der Malein- oder Fumarsäureester über Malein- oder Fumarsäureanhydrid eingebaut wurden und die zusätzlich aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufwiesen.

Als gesättigte Polyester der Komponente (b) sind grundsätzlich solche bevorzugt, die neben Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) auch aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweisen.

Grundsätzlich erfolgt der Aufbau der Polyester der Komponente (b) gemäß den speziellen Anforderungen an beispielsweise die Härte, Elastizität, Viskosität oder den Erweichungspunkt, die entsprechend des gewünschten Einsatzzweckes an das Bindemittel gestellt werden, nach dem Fachmann bekannten Regeln durch Auswahl der Aufbaukomponenten und Einstellung des Kondensationsgrades.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele

Verbindung 1 (Herstellung einer Monocarbonsäure gemäß der allgemeinen Formel (V))

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden

710,81 g Dicyclopentadien 93%ig

(5,0 Mol) und

490,30 g Maleinsäureanhydrid

(5,0 Mol)

eingewogen.

Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt. Dann werden über einen Tropftrichter in-

nerhalb einer Stunde

95,00 g Wasser

(5,0 Mol + 5 g)

5

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren gelassen, wobei sich eine Monocarbonsäure gemäß der allgemeinen Formel (V) bildet.

Beispiel 1

10

Herstellung eines Polyesters, gemäß der Komponente (b) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) bzw. (V), der zusätzlich aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweist

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden

15

240,00 g Dicyclohexanolpropan

(1 Mol)

236,00 g Hexandiol 1,6

(2 Mol)

194,00 g Dimethylterephthalat

(1 Mol) und

0,67 g Zinnacetat

20

eingewogen.

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt und die Temperatur dann innerhalb von 3 Stunden stufenweise auf 190°C erhöht, wobei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wird.

25

Der Kolbeninhalt wird auf 90°C abgekühlt und es werden

516,80 g der Verbindung 1

(2 Mol)

98,60 g Fumarsäure

(0,85 Mol)

87,36 g Benzophenontetracarbonsäuredi(ethylhexylester)

(0,15 Mol)

30

4,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und

0,50 g Hydrochinon

dazugegeben.

35

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt und die Temperatur dann innerhalb von 6 Stunden allmählich auf 190°C erhöht, wobei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wird.

Das so erhaltene Harz weist eine Säurezahl von 11 auf, erstarrt beim Abkühlen und ergibt nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver.

40

Beispiel 2

Herstellung eines Polyesters gemäß der Komponente (b) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) bzw. (V), der zusätzlich aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweist.

45

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden

300,00 g Triethylenglykol

(2 Mol)

134,00 g Diethylenglykolmonoethylether

(1 Mol)

516,80 g der Verbindung 1

(2 Mol)

50

156,60 g Fumarsäure

(1,35 Mol)

87,36 g Benzophenontetracarbonsäuredi(ethylhexylester)

(0,15 Mol)

4,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und

0,50 g Hydrochinon

55

eingewogen.

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt und die Temperatur dann innerhalb von 4,5 Stunden allmählich auf 190°C erhöht, wobei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wird.

Das so erhaltene flüssige Harz weist eine Säurezahl von 27 und eine Viskosität von 7800 mPas/25°C auf.

60

Beispiel 3

Herstellung eines Polyesters gemäß der Komponente (b) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) bzw. (V)

65

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden

300,00 g Triethylenglykol

(2 Mol)

| | |
|--|------------|
| 134,00 g Diethylenglykolmonoethylether | (1 Mol) |
| 516,80 g der Verbindung 1 | (2 Mol) |
| 174,00 g Fumarsäure | (1,50 Mol) |
| 4,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und | |
| 0,50 g Hydrochinon | |

5

eingewogen.

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt und die Temperatur dann innerhalb von 4,5 Stunden allmählich auf 190°C erhöht, wobei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wird. Das so erhaltene üssige Harz weist eine Säurezahl von 22 und eine Viskosität von 2360 mPas/25°C auf.

10

Beispiel 4

Herstellung eines Polyacrylats gemäß der Komponente (b) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel I und copolymer gebundenem Fotoinitiator

15

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung werden

| | |
|-------|-----------------|
| 243 g | Isopropanol und |
| 243 g | Toluol |

20

eingewogen und im Rückfluß auf ca. 85°C erwärmt. Dann werden über einen Zulauftrichter innerhalb von zwei Stunden

300 g Dihydrodicyclopentadienylacrylat

25

370 g Methylmethacrylat

120 g Glycidylmethacrylat

30

219 g Butylacrylat und

10 g Mercaptoethanol

35

und über einen zweiten Zulauftrichter innerhalb von 2,5 Stunden

| | |
|-------|--|
| 30 g | Wako V 59 (Firma Wako, Azostarter) und |
| 180 g | Toluol |

40

zugegeben und bei Rückfluß 2 Stunden nachpolymerisiert. Es wird auf ca. 50°C gekühlt und dann werden

166 g 4-Hydroxybenzophenon und

45

1 g Dimethylaminopyridin

zugegeben.

Der Kühler wird gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht und die Temperatur innerhalb von 8 Stunden auf etwa 160°C gesteigert, wobei das Lösemittel abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt und der Kolbeninhalt weiter 2 Stunden lang bei 160°C gehalten. Es resultiert eine Harzschmelze, die nach Ausgießen auf eine Aluminiumfolie erstarrt und nach dem Mahlen blockfeste Pulver bei 25°C ergibt.

50

Das Harz zeigt eine Glasübergangstemperatur von 52°C und eine Schmelztemperatur von 62°C, die mittels DSC (Differential Scanning Colorimetrie) gemessen wurde.

55

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethanharzes mit Vinyletherfunktionen, das zusätzlich aktive Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ aufweist

60

In einem Rührkolben mit Heizung, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung werden

| | |
|---------|---|
| 588,0 g | 1,6-Hexamethylendiisocyanat (4,5 Mol) |
| 900,0 g | Butylacetat |
| 96,7 g | Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (0,3 Mol) und |
| 0,5 g | Dibutylzinndilaurat |

65

DE 198 35 917 A 1

eingewogen und unter Rühren und Stickstoffatmosphäre wird unter Rückfluß erwärmt. Dabei setzt eine Gasentwicklung ein, die nach etwa 1 Stunde beendet ist. Dann werden bei ca. 60°C innerhalb von etwa 1 Stunde

- 5 118 g Hexandiol 1,6 und
696 g 1,4-Butandiolmonovinylether (6 Mol)

zugegeben. Die Reaktionslösung wird dann noch 4 Stunden lang bei 60°C gehalten. Zur Abreaktion des Restisocyanats werden 50 g Methanol zugegeben und es wird weiter 2 Stunden lang bei 60°C gerührt. Der Kühler wird gegen einen Destillieraufsatz ausgetauscht, Vakuum angelegt und die Temperatur langsam auf 110°C gesteigert, um das Lösemittel abzudestillieren. Es resultiert ein flüssiges viskoses Harz.

Prüfung der Beispiele

15 Zur Herstellung von Pulverlacken werden in einem beheizbaren Laborkneteter unter Stickstoff bei 100°C durch Verkneten Harzmischungen hergestellt, die auf Aluminiumfolie ausgetragen und abkühlen gelassen werden. Die Harze werden dann in einer Laborschlagwerksmühle gemahlen und auf eine Korngröße von $<30\text{ }\mu\text{m}$ gesiebt. Die erhaltenen Pulverlacke werden mit einem Sieb auf gereinigte Stahlbleche aufgestreut. Die Stahlbleche werden dann auf eine temperaturgeregelte Heizplatte mit einer Temperatur von 130°C gelegt und 5 Minuten lang temperiert. Dabei schmilzt der Pulverbelag zu einer verlaufenen Schicht, die dann mit einer UV-Quarzlampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm und einer Energieleistung (gemessen in der Ebene der Lackfilme) von 17 mW/cm^2 etwa 2 Minuten lang bestrahlt wird. Danach werden die Proben von der Heizplatte genommen und etwa eine Stunde nach dem Abkühlen mit einem acetonefeuchten Wattebausch 30 Mal gerieben. Flüssige Lacke werden in einem Rührkolben bei 50°C homogenisiert, auf entfettete Stahlbleche aufgerakelt (ca. $40\text{ }\mu\text{m}$ trocken) und dann mit UV-Quarzlampe ebenfalls mit 17 mW/cm^2 etwa 2 Minuten lang bestrahlt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Lack-Nr. | Stoff A | Stoff B | Hilfsstoffe | Acetonfestig- keit |
|--------------|-----------------------|---------|-------------|-----------------------|
| 1 (Pulver) | DVEDH 80g | B1 100g | - | 0-1 |
| 2 (Pulver) | DVEDH 80g | B1 100g | 5 g BDMK | 0 |
| 3 (flüssig) | TEGDVE 100g | B2 100g | - | 0-1 |
| 4 (flüssig) | TEGDVE 100g | B2 100g | 5 g BDMK | 0 |
| 5 (flüssig) | TEGDVE 100g | B3 100g | - | 3-4 (Vergleich) |
| 6 (flüssig) | TEGDVE 100g | B3 100g | 5 g BDMK | 1 |
| 7 (flüssig) | B5 120g | B2 90g | - | 1 |
| 8 (flüssig) | B5 120g | B2 90g | 3 g BDMK | 0 |
| 9 (flüssig) | B5 120g TEGDVE 50g | B2 90g | - | 0 |
| 10 (flüssig) | B5 120g | B3 90g | - | 1 |
| 11 (flüssig) | B5 120g | B3 90g | 3 g BDMK | 0 |
| 12 (flüssig) | B5 120g TEGDVE 50g | B2 90g | 3 g BDMK | 2-3 |

DVEDH = Divinylethylenharnstoff; TEGDVE = Triethylenglykoldivinyl-
ether; BDK = Benzoldimethylketal

Notenwerte Acetonfestigkeit: 0 = kein Angriff bis 5 = löslich, unvernetzt)

Die festen und flüssigen Lacke der hier beschriebenen Beispiele weisen aufgrund der erfindungsgemäßen Bindemittel eine gute Fotovernetzbarkeit auf.

Bei Lack Nr. 5 zeigt sich eine geringere UV-Empfindlichkeit, die dadurch bedingt ist, daß die Komponente (b) des erfindungsgemäßen Bindemittels zwar Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und Reste der Malein/Fumarsäureester aufweist, aber keine aktiven Strukturreste eines Fotoinitiators vom Norrish II-Typ.

Patentansprüche

1. Bindemittel, vorzugsweise für Lacke, das durch energiereiche Strahlung und/oder thermisch härtbar ist und eine Mischung von Stoffen enthält, die

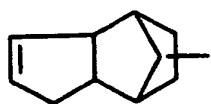
(a) als eine Komponente Monomere oder Polymere, die mindestens eine Vinylether-, Vinylester-, (Meth)acryl- und/oder Allylgruppe aufweisen,

und

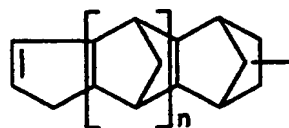
(b) als weitere Komponente gesättigte und/oder von Komponente (a) verschiedene ungesättigte Polymere enthalten,

mit der Maßgabe, daß

– zumindest eine der Komponenten (a), (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweist, und



(I)



(II)

 $n = 1-10$

– die weitere Komponente (b) Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) zumindest dann aufweist, wenn sie gesättigte Polymere enthält.

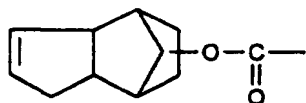
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) aus Ausgangsverbindungen gebildet ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Vinylethern von mono- und polyfunktionellen (Poly)hydroxylverbindungen, (Poly)urethanvinylethern und vinyletherterminierten Polyestern sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) aus Ausgangsverbindungen gebildet ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylaten von mono- und polyfunktionellen (Poly)hydroxylverbindungen und (Poly)urethan-(meth)acrylaten und (Meth)acrylat-terminierten Polyestern und (Meth-)acrylat-funktionalisierten Epoxydverbindungen sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

4. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und/oder (b) copolymer gebundene Gruppen aufweisen, die im triplettangeregten Zustand zur Wasserstoff-Abstraktion befähigt sind.

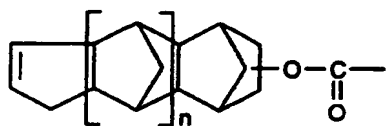
5. Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und (b) im Verhältnis von 99,5 : 0,5 bis 0,5 : 99,5 enthalten sind.

6. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Komponenten (a) und/oder (b) die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II) über Ester des Dihydrodicyclopentadienols der allgemeinen Formel (III)



(III)

mit monomeren oder polymeren Carbonsäuren und/oder über Ester des Oligodihydrodicyclopentadienols der allgemeinen Formel (IV)

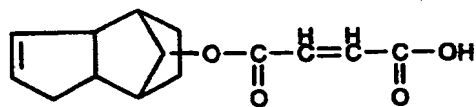


(IV)

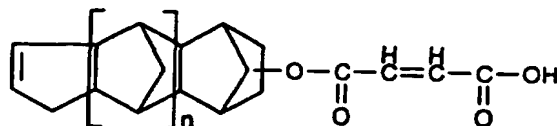
 $n = 1-10$

mit mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren eingeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Komponenten (a) und gegebenenfalls (b) die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II) unter Mitverwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und/oder (VI)



(V)



(VI)

 $n = 1-10$

eingeführt werden.

8. Zubereitung, die ein Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

9. Zubereitung nach Anspruch 8, bei der das Bindemittel gemäß dem Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 erhalten worden ist.

10. Zubereitung nach Anspruch 8 oder 9 in Form eines pigmentierten oder unpigmentierten Lacks.

11. Zubereitung nach Anspruch 10, die das Bindemittel in flüssiger oder lösemittelfreier Form oder in Form von Lösungen oder Dispersionen mit geeigneten Lösemitteln enthält.

12. Zubereitung nach Anspruch 10 oder 11, die als weitere Bestandteile zumindest ein lackübliches Hilfs- oder Zusatzmittel enthält.
13. Zubereitung nach einem der Ansprüche 10 bis 12 in Form eines Pulverlacks.
14. Verfahren zur Herstellung von Lackbeschichtungen, bei dem eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13 auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und thermisch und/oder durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)